Questel·Orbit
Groupe France Telecom

This page was created with Questel-Orbit Imagination

©Derwent Information

# Prodn. of alkyl and/or alkenyl oligo:glucaside surfactants - by acid-catalysed acetalisation of finely divided gluc se with fatty alc h l.

## Patent Number : DE4321838

*International patents classification : C07H-015/04*

• **Abstract :**
DE4321838 A Prodn. of alkyl and/or alkenyl oligoglucosides (I) comprises subjecting glucose with a particle size of 1-30 mum to acid-catalysed acetalisation with fatty alcohols.
USE - (I) are nonionic surfactants.
ADVANTAGE - Use of finely divided glucose increases the reaction rate, thus improving the colour of the prod. and increases the monoglucoside content of the prod. (Dwg.0/0)

• **Publication data :**
Patent Family : DE4321838 A1 19950112 DW1995-07 C07H-015/04 4p * AP: 1993DE-4321838 19930701
Priority N° : 1993DE-4321838 19930701
Covered countries : 1
Publications count : 1

• **Patentee & Inventor(s) :**
Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA
Inventor(s) : BIERMANN M; BOEGE K; HILL K; SCHULZ P; TIETZE LF; WEUTHEN M

• **Accession codes :**
Accession N° : 1995-044192 [07]
Sec. Acc. n° CPI : C1995-019980

• **Derwent codes :**
Manual code : CPI: D11-A03 E07-A02H N05-E02
Derwent Classes : D25 E13

• **Update codes :**
Basic update code :1995-07

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(10) **DE 43 21 838 A 1**

(51) Int. Cl.[6]: C 07 H 15/04

(21) Aktenzeichen: P 43 21 838.5
(22) Anmeldetag: 1. 7. 93
(43) Offenlegungstag: 12. 1. 95

DE 43 21 838 A 1

(71) Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
Tietze, Lutz Friedjan, Prof. Dr., 37077 Götting n, DE; Böge, Kai, Dr., 37079 Göttingen, DE; Hill, Karlheinz, Dr., 49699 Erkrath, DE; Weuthen, Manfred, Dr., 42697 Solingen, DE; Biermann, Manfred, Dr., 45481 Mülheim, DE; Schulz, Paul, Dr., 42115 Wuppertal, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucosiden

(57) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside lassen sich bei hoher Reaktionsgeschwindigkeit herstellen, indem man Glucose einer Korngröße im Bereich von 1 bis 30 µm mit Fettalkoholen in an sich bekannter Weise einer sauren Acetalisierung unterwirft. Es werden Produkte mit hohem Anteil an Monoglucosiden erhalten.

DE 43 21 838 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucosiden, bei dem man Glucose einer ausgewählten Korngröße mit Fettalkoholen in an sich bekannter Weise einer sauren Acetalisierung unterwirft sowie die Verwendung dieser Glucose für die Herstellung von Alkylund/oder Alkenyloligoglucosiden.

## Stand der Technik

Alkyloligoglykoside, insbesondere Alkyloligoglucoside stellen nichtionische Tenside dar, die infolge ihrer ausgezeichneten Detergenseigenschaften und hohen ökotoxikologischen Verträglichkeit zunehmend an Bedeutung gewinnen. Herstellung und Verwendung dieser Stoffe sind gerade in letzter Zeit in einer Reihe von Übersichtsartikeln dargestellt worden, von denen stellvertretend die Veröffentlichungen von H.Hensen in Skin Care Forum, 1, (Okt.1992), D.Balzer und N.Ripke in Seifen-Öle-Fette-Wachse 118, 894 (1992) und B.Brancq in Seifen-Öle-Fette-Wachse 118, 905 (1992) genannt werden sollen.

Zu ihrer Herstellung geht man üblicherweise von Glucose aus, die in Gegenwart saurer Katalysatoren mit Fettalkoholen acetalisiert wird. Anschließend wird der Katalysator neutralisiert, überschüssiger Fettalkohol abgetrennt und das Produkt gebleicht.

Als Katalysatoren für die Acetalisierung kommen grundsätzlich Säuren in Betracht. Schwefelsäure beispielsweise ist in der Kondensation äußerst wirksam, führt jedoch stets zu sehr dunkelgefärbten Produkten, die sich nicht oder nur schwer aufhellen lassen; zudem wird ein hoher Gehalt an unerwünschten Nebenprodukten, insbesondere Polyglucose, beobachtet.

In der Vergangenheit hat es nicht an Vorschlägen für geeignete saure Katalysatoren gefehlt, mit deren Hilfe man die Produktverteilung und insbesondere die Reaktionsgeschwindigkeit zu steuern hoffte. So ist beispielweise aus den beiden Schriften EP-B1 0 132 043 und EP-B1 0 132 046 (Procter & Gamble) bekannt, daß sich p-Toluolsulfonsäure und insbesondere auch anionische Tenside in saurer Form, wie etwa langkettige Alkylbenzolsulfonsauren, Alkylsulfonsäuren und Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen und deren Polyglycolethern für diesen Zweck eignen. In ähnlicher Weise beschreibt die US 5,003,057 (Henkel Corp.) die Verwendung von Naphthalinsulfonsäure. Aus der EP-A 0 415 192 ist schließlich die Acetalisierung von Zuckern in Gegenwart von Sulfobernsteinsäure bekannt.

Alle diese bekannten Verfahren haben jedoch den Nachteil gemeinsam, daß die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen an anderen technischen Verfahren nach wie vor unbefriedigend ist und lange Kesselbelegungszeiten resultieren, die die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens belasten. Des weiteren geht mit der Länge der Reaktionszeit erfahrungsgemäß auch eine Verschlechterung der Farbqualität einher, so daß auch aus diesem Grunde eine Verkürzung der Reaktionszeit erwünscht ist. Im Hinblick auf die Produktverteilung hat sich die Auswahl der Katalysatorsäure zudem als wenig relevant erwiesen.

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucosiden zu entwickeln, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

## Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucosiden, bei dem man Glucose einer Korngröße im Bereich von 1 bis 30 und vorzugsweise 3 bis 10 µm mit Fettalkoholen in an sich bekannter Weise einer sauren Acetalisierung unterwirft.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Korngröße der Glucose einen erheblichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Acetalisierung und damit die Farbqualität hat. Gleichzeitig wird im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens die Selektivität der Acetalisierung in Richtung auf einen erhöhten Anteil an Monoglucosiden und einen verminderten Anteil an höheren Oligomeren signifikant verbessert.

### Herstellung der Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside

Die Herstellung der Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside durch sauer katalysierte Acetalisierung von Glucose mit Fettalkoholen — gegebenenfalls über die Zwischenstufe der Butylglucoside — ist aus einer Vielzahl von Publikationen bekannt. Stellvertretend sei in diesem Zusammenhang auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 90/3[illegible] verwiesen.

Die erfindungsgemäß einzusetzende Glucose stellt ein kommerziell erhältliches Produkt dar, welches jedoch auch [illegible] konventionellen Typen durch einfache Siebanalyse zugänglich ist.

Als Fettalkohole kommen solche mit 6 bis [illegible] vorzugsweise 8 bis 16 Kohlenstoffatomen in Betracht. Vorzugsweise werden technische $C_{12-16}$- oder $C_{8-10}$-Fettalkohole auf Basis Kokos- oder Palmkernöl eingesetzt.

Als saure Katalysatoren kommen tensidische und nichttensidische Systeme in Betracht, beispielsweise Dodecanbenzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfoessigsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure und Sulfotriacetin. Die Katalysatoren können in Mengen von 1 bis 10 mEq — bezogen auf die Glucose — eingesetzt werden.

Im Anschluß an die Acetalisierung können die sauren Katalysatoren in bekannter Weise, insbesondere durch Zusatz von Magnesiumoxid und/oder Natriumoxidlösung neutralisiert werden. Die Abtrennung des über-

schüssigen Fettalkohols erfolgt zweckmäßigerweise zweistufig im Sinne einer Grobabreicherung in einem Fallfilm- und einer Feinabreicherung in einem Dünnschichtverdampfer. Anschließend können die resultierenden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit Wasser angepastet und/oder mit Wasserstoffperoxid gebleicht werden.

## Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäß einzusetzende Glucose einer Korngröße im Bereich von 1 bis 30 µm zeichnet sich in der Acetalisierung durch eine besonders hohe Reaktionsgeschwindigkeit aus und führt zu vergleichsweise hellfarbigen Produkten mit einem hohen Gehalt an Monoglucosiden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung für die Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucosiden.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

## Beispiele

a) Reaktionsgeschwindigkeit. In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Destillationsaufsatz wurden 234 g (1,3 mol) wasserfreie Glucose einer Korngröße im Bereich von 3 bis 800 µm vorgelegt und mit 1400 g (6,5 mol) $C_{12/14}$ Kokosfettalkohol (Lorol® Spezial, Hydroxyzahl: 290; Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 90°C vorgeheizt, ein Vakuum von 20 mbar angelegt und dann über den Tropftrichter innerhalb von 5 min 4 mEq — bezogen auf Glucose — Methansulfonsäure zudosiert. Nach Beendigung der Zugabe (t = 0) wurde die Reaktionsmischung auf 110°C erhitzt und die Wasserabscheidung — als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit — in Abhängigkeit der Reaktionszeit verfolgt. Die Ergebnisse sind in Tab.1 zusammengefaßt.

b) Produktzusammensetzung. Das rohe Reaktionsprodukt wurde neutralisiert, in eine Vakuumdestillationsapparatur überführt und der überschüssige Fettalkohol bei einer Temperatur von 180°C und einem verminderten Druck von 5 mbar abdestilliert. Anschließend wurden die Produkte mit 1 Gew.-% Wasserstoffperoxid — bezogen auf die Produkte — bei pH = 9 gebleicht. Die Zusammensetzung der Produkte kann Tab. 2 entnommen werden.

Tabelle 1

Reaktionsgeschwindigkeit

| Bsp. | Korngröße µm | t(30) min | t(50) min | t(70) min |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 3 | 39 | 63 | 103 |
| V1 | 50-200 | 78 | 113 | 145 |
| V2 | 200-800 | 80 | 125 | 160 |

Legende: t(x) = Zeit bis zur Abscheidung von x % der theoretischen Menge an Reaktionswasser

BEST AVAILABLE COPY

Tabelle 2

Produktzusammensetzung Prozentangaben als Gew.-%

| Bsp. | Korngröße µm | Monoglucosid (%) | | | | DG % | Rest % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | MG | C12-α-GP | C12-ß-GP | C12-GF | | |
| 2 | 3 | 58 | 34 | 19 | 5 | 9 | 33 |
| V3 | 50-200 | 51 | 32 | 16 | 3 | 12 | 38 |
| V4 | 200-800 | 51 | 34 | 15 | 2 | 12 | 39 |

Legende:
MG = Monoglucosid
DG = Diglucosid
C12-α-GP = C12-α-Glucopyranosid
C12-ß-GP = C12-ß-Glucopyranosid
C12-GF = C12-Glucofuranosid

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucosiden, bei dem man Glucose einer Korngröße im Bereich von 1 bis 30 µm mit Fettalkoholen in an sich bekannter Weise einer sauren Acetalisierung unterwirft.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Glucose einer Korngröße im Bereich von 3 bis 10 µm einsetzt.
3. Verwendung von Glucose einer Korngröße im Bereich von 1 bis 30 µm für die Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucosiden.